

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 071 792**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82106335.1

(22) Anmeldetag: 15.07.82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 D 487/04, A 01 N 43/90**

//

(C07D487/04, 239/00, 231/00),

(C07D487/04, 249/00,

239/00)

(30) Priorität: 01.08.81 DE 3130633

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.02.83  
Patentblatt 83/7

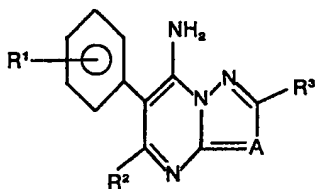
(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU  
NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: Eicken, Karl, Dr., Waldstrasse 63,  
D-6706 Wachenheim (DE)  
Erfinder: Schelb, Klaus, Dr., Duerkheimer Strasse 7,  
D-6701 Schauernheim (DE)  
Erfinder: Theobald, Hans, Dr., Parkstrasse 2,  
D-6703 Limburgerhof (DE)  
Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., Berliner Platz 7,  
D-6703 Limburgerhof (DE)  
Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr., Sachsenstrasse 3,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(54) 7-Amino-azolo(1,5-a)pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

(57) 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



worin

R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls substituiert sind,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n 1 oder 2,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei

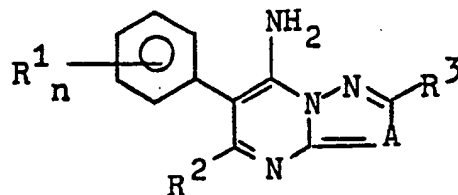
R<sup>4</sup> die Bedeutung von R<sup>3</sup> hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl und zusammen mit R<sup>3</sup> eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet und diese enthaltende Fungizide.

7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 7-Amino-azolo-  
[1,5-a]pyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese  
enthaltende Fungizide.

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine z.B.  
das 7-Amino-2-methyl-5-phenyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin  
pharmakologische Eigenschaften besitzen (FR-PS 2 448 542;  
DD-PS 99 794; DD-PS 55 956; J. pharm. Soc. Japan 84  
(1964), S. 1113-1118). Es ist ferner bekannt, N-Trichlor-  
methylthio-phthalimid als Fungizid zu verwenden (Chemical  
Week 1972, June 21, Seite 63).

Es wurde nun gefunden, daß neue 7-Amino-azolo[1,5-a]pyri-  
midine der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substitu-  
iertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl,  
Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi,  
Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol,  
Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls  
im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen  
oder Cyano substituiert sind,

$n$  1 oder 2,

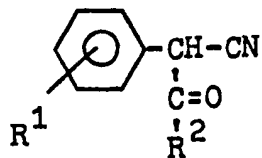
$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Sws/P

- A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeuten, wobei  
R<sup>4</sup> die Bedeutung von R<sup>2</sup> hat und zusätzlich Halogen, Cyano, oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu zwei Doppelbindungen bedeutet,  
5 eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Phycomyceten haben.
- 10 Unter den Resten R<sup>1</sup> sind beispielsweise gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Cyano, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Aryl (Phenyl), Aryloxy (Phenyloxy), Arylthio (Phenylthio), Arylalkyl (Benzyl), Arylalkyloxy (Benzyloxy), Arylalkylthio (Benzylthio) mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiert  
15 sein können, zu verstehen.
- 20 Unter den Resten R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> in der Bedeutung von R<sup>2</sup> ist beispielsweise Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl zu verstehen. Darüber hinaus kann R<sup>4</sup> Chlor, Brom, Cyan oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl bedeuten oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine gegebenenfalls bis zu zwei Doppelbindungen enthaltende C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenkette bedeuten. Unter Alkyl oder Alkyl einer Alkoxygruppe bei den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> ist  
25 je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl und ihre Isomeren zu verstehen.
- 30

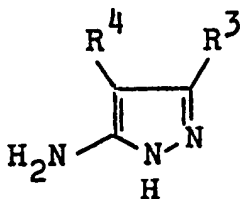
Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-  
35 -pyrimidine der Formel I erhält, indem man substituierte

Benzylcyanide der Formel



II,

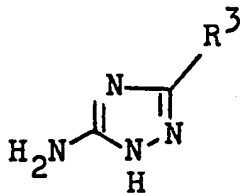
in welcher R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit 5(3)-Aminopyrazolen der Formel



III,

oder mit

5(3)-Amino-1,2,4-triazolen der Formel



IV,

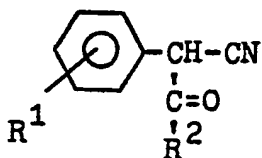
in welcher R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungs-

temperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Alkansäuren als Lösungsmitteln ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teilweisem Verdampfen der Alkansäure, die Reste der Alkansäure durch Zugabe von wässrigem Alkali zu neutralisieren, wobei die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine meist in sehr reiner Form auskristallisieren.

Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine benötigten substituierten Benzylcyanide der Formel



II,

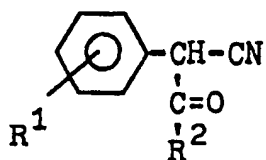
sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden aus Benzylcyaniden und Carbonsäureestern mit Alkalialkoholaten oder Alkalihydriden hergestellt werden (J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951) S. 3766).

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die substituierten Benzylcyanide der Formel II

1,5 Mol Natriumalkoholat wird in 1 l Toluol eingetragen und anschließend 1,0 Mol eines Benzylcyanids und dann 2,0 Mol eines Carbonsäureesters unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur auf 40 bis 50°C ansteigt. Nach 2-stündigem Nachrühren bei 75 bis 80°C wird abgekühlt und mit 2 l Wasser versetzt. Aus der wässrigen Phase isoliert man nach zweimaligem Waschen mit 0,2 l Toluol durch Ansäuern

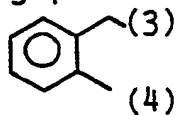
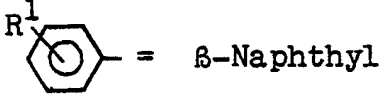
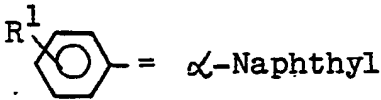
mit halbkonzentrierter (etwa 50 Gew.%) Schwefelsäure auf pH 2 das substituierte Benzylcyanid der Formel II (Ausbeuten: 70 bis 90 %).

5 Auf diese Weise können folgende substituierten Benzylcyanide der Formel



II,

hergestellt werden:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp. (°C)
5	2-CH <sub>3</sub>	H	89
	3-CH <sub>3</sub>	H	119
	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	169
	3-CH <sub>3</sub> O	H	102
	3-Cl	H	178
	4-Cl	H	164
	4-Br	H	176
	3-CF <sub>3</sub>	H	107
10	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82
	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	45
	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	90
	4-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	116
	4-1C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	84
15		H	205
20	3,4-Cl <sub>2</sub>	H	170
	2-CH <sub>3</sub> , 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	120
	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	228
	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -O	H	188
	4 (ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	81
	2,4-Cl	H	166
	4-CN	H	222
25		H	
30		H	
35			

Die folgenden Beispiele betreffen die Herstellung der neuen Wirkstoffe.

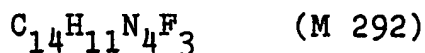
### Beispiel 1

5

10

15

21,3 g m-Trifluormethyl-2-formyl-benzylcyanid und 9,7 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol wurden in 100 ml Eisessig 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit 500 ml Wasser verdünnt und mit 2 n NaOH-Lösung auf pH 5 bis 6 eingestellt, wobei ein öliges Produkt ausfiel, das nach Anreiben kristallisierte. Nach Absaugen der Kristalle, mehrfachen Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhielt man 25,0 g 7-Amino-2-methyl-6-(3'-trifluormethylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 176°C (Verbindung 10).



20

	C	H	N
ber.:	57,54	3,79	19,17
gef.:	57,6	3,9	18,9

### Beispiel 2

25

30

10,5 g p-tert.-Butyl-2-formyl-benzylcyanid und 4,8 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol wurden in 40 ml Dimethylformamid 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 150 ml Wasser zugetropft. Nach dem Absaugen der Kristalle, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhielt man 11,3 g 7-Amino-2-methyl-6-(4'-tert.butylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 218°C (Verbindung 5).

35

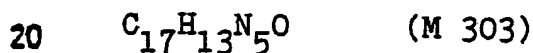




	C	H	N
ber.:	72,83	7,19	19,98
5 gef.:	72,8	7,1	19,9

Beispiel 3

10 11,8 g m-Phenoxi-2-formylbenzylcyanid und 4,3 g 3-Amino-  
triazol wurden in 40 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluß  
erhitzt, nach dem Abkühlen mit 300 ml Wasser versetzt und  
mit 2 n NaOH auf pH 6 eingestellt. Die ausgefallenen  
Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet (14,1 g). Nach  
Lösen in 30 ml heißem Dimethylformamid abkühlen, Füllen  
15 mit 10 ml Methanol, Waschen der abgesaugten Kristalle  
mit weiterem Methanol und Trocknen erhielt man 9,6 g  
7-Amino-6-(3'-phenoxiphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin  
vom Fp. 248-250°C (Verbindung 44).

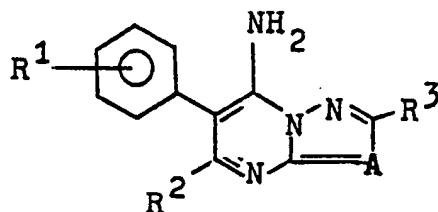


	C	H	N
ber.:	67,32	4,32	23,09
gef.:	67,8	4,2	22,9

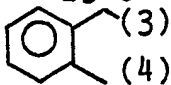
25 Nach den oben beschriebenen Verfahren wurden folgende  
7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine hergestellt.

30

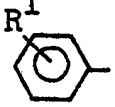
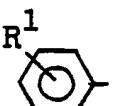
35

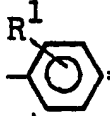
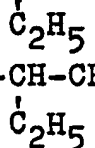


5

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
10	1	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	212
	2	3,4(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	188
	3	2-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	224
	4	3-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	158
	5	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	218
	6	3-CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	124
	7	3-Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	174
15	8	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
	9	4-Br	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	171
	10	3-CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	176
	11	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	173
20	12	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	150
	13	4-H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	132
	14		H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	328
	15	4-1C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	162
25	16	3,4-Cl <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	160
	17	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; 2-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	238
	18	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	197
	19	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	160
	20	4-(ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
	21	2,4-Cl <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	245
	22	3-CF <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	184
30	23	3-CF <sub>3</sub>	H	CH=CH-CH=CH		CR <sup>4</sup>	243
	24	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH=CH-CH=CH		CR <sup>4</sup>	248
	25	4-CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	200
	26	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	H	CR <sup>4</sup>	166
35							

35

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
27	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	CR <sup>4</sup>	210
28	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CR <sup>4</sup>	273
29	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	196
30	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	231
31	4-CN	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	229
32	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Br	CR <sup>4</sup>	258
34	 = β-Naphthyl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	242
35	 = α-Naphthyl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	211
36	2-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	252
37	3-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	222
38	3-CH <sub>3</sub> O	H	H	-	N	246
39	3-CF <sub>3</sub>	H	H	-	N	280
41	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	-	N	327
42	3-Cl	H	H	-	N	282
43	4-Br	H	H	-	N	303
44	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	-	N	250
45	4-Cl	H	H	-	N	257
46	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	N	268
47	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; 2-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	288
48	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	N	300
49	4-H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> -O	H	H	-	N	256
50	4-1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	-	N	272
51	3,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	-	N	284
52	2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	-	N	283
53	4(ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	H	-	N	217
54	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -O	H	H	-	N	268

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
55	4-CN	H	H	-	N	345
57	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	N	370
58	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	242
59	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
60	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	192
61	4(4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	207
62	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CN	CR <sup>4</sup>	300
10	 =beta-Naphthyl	H	H	-	N	201
64	4-cycl.C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	200
65	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CR <sup>4</sup>	260
66	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	218
15	67 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	-	N	258
68	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	185
69	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-	N	202
70	4-nH <sub>13</sub> C <sub>6</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
71	4(CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O)	H	H	-	N	235
20	72 4(CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	161
73	4(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH-CH <sub>2</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	102
74	 4(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH-CH <sub>2</sub> O)	H	H	-	N	199
25	75 4(n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	98
76	4(n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O)	H	H	-	N	198
77	4(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	181
78	4(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)	H	H	-	N	235
79	4(1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	211
30	80 4(1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)	H	H	-	N	270

In entsprechender Weise können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
33	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -			
40	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	
56	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-		

5

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher

10 beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans* an Tomaten und Kartoffeln, *Phytophthora parasitica* an Erdbeeren, *Phytophthora cactorum* an Äpfeln, *Pseudoperonospora cubensis* an Gurken, *Pseudoperonospora humuli* an Hopfen, *Peronospora destructor* an Zwiebeln, *Peronospora sparsa* an Rosen, *Peronospora tabacina* an Tabak, *Plasmopara viticola* an Reben, *Plasmopara halstedii* an Sonnenblumen, *Sclerospora macrospora* an Mais, *Bremia lactucae* an Salat, *Mucor mucedo* an Früchten, *Rhizopus nigricans* an Rüben, *Erysiphe graminis* an Getreide, *Uncinula necator* an Reben,

20 *Podophaera leucotricha* an Äpfeln, *Sphaerotheca fuliginea* an Rosen, *Erysiphe cichoriacearum* an Gurken. Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff je ha.

25

Die neuen Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und

30 ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist

35

größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Eine besonders günstige Vergrößerung des Wirkungsspektrums wird mit folgenden Fungiziden erzielt:

- 5 Manganethylenbisdithiocarbamat  
Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat  
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)  
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid  
N-Trichlormethyl-phthalimid
- 10 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol  
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol  
2-Rhodanmethylthiobenzthiazol  
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol  
2,3-Dichlor-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäureanilid
- 15 2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid  
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid  
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-
- 20 -amid  
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin  
3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion.

25

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

30

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kombiniert werden können sind beispielsweise:

35

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie  
Ferridimethyldithiocarbamat

- Zinkdimethyldithiocarbamat  
Zinkethylenbisdithiocarbamat  
Tetramethylthiuramdisulfide  
Zink-(N,N-propylen-bis-dithiocarbamat)
- 5 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und  
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid
- Nitroderivate, wie
- 10 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat  
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat  
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat
- heterocyclische Strukturen, wie
- 15 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat  
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin  
0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat  
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol)
- 20 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon  
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin  
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester  
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon  
Pyridin-2-thio-1-oxid
- 25 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin  
2-(Furyl-(2))-benzimidazol
- 30 Piperazin-1,4-di-yl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid  
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol  
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin  
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
- 35 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol

- 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
sowie verschiedene Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat
- 5 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutar-  
imid  
Hexachlorbenzol  
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-  
säurediamid
- 10 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2-Methyl-benzoesäure-anilid  
2-Jod-benzoesäure-anilid  
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan  
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
- 15 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze  
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-  
-2-butanon  
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-  
-2-butanol
- 20  $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol.

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von  
direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch  
hochprozentige wäßrige, ölige oder sonstige Suspensionen  
25 oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten,  
Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten, durch Versprühen,  
Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen  
angewendet. Die Aufwendungsformen richten sich ganz nach  
den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall mög-  
30 lichst die feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewähr-  
leisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emul-  
sionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfrak-  
35 tionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin



oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanz-  
lichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische  
und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol,  
Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphtha-  
line oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol,  
Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol,  
Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare  
Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,  
N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentra-  
ten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öl-  
dispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur  
Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen  
Lösungsmittel gelöst, mittels Haft-, Netz-, Dispergier-  
oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es  
können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-,  
Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungs-  
mittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden,  
die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind. Als ober-  
flächenaktive Stoffe kommen in Betracht:

Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure,  
Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsul-  
fonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erd-  
alkalisalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Laurylether-  
sulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erd-  
alkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadeca-  
nole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkohol-  
glykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem  
Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kon-  
densationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalin-  
sulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poloxyethylen-  
octylphenylether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octyl-  
phenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tri-

butylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole,  
Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate,  
ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxy-  
liertes Polyoxypropylen, Laurylakoholpolyglykoetheracetal,  
5 Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder  
gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem  
festen Trägerstoff hergestellt werden.

10

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homo-  
gengranulaten, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste  
Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind  
z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kreide,  
15 Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium-  
und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,  
Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,  
Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie  
Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehle,  
20 Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Für die folgenden Versuche wurden als bekannte Vergleichs-  
wirkstoffe die folgenden Verbindungen verwendet.

25 N-Trichlormethylthio-phthalimid (Verbindung A),  
7-Amino-2-methyl-5-phenyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin  
(Verbindung B).

#### Versuch 1

30 Wirksamkeit gegen Plasmopara viticola

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden  
mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % (Gew.%) Wirkstoff und  
20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, be-  
35 sprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu

können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritz-  
belages 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wur-  
den die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von  
Plasmopara viticola (Rebenperonospora) infiziert. Danach  
5 wurden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasser-  
dampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für  
8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20  
und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflan-  
zen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs aber-  
10 mals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt.  
Dann erfolgte die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzaus-  
bruches auf den Blattunterseiten. Beispielsweise zeigten  
die Wirkstoffe 1, 5, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19,  
20, 27, 37, 41, 42, 44 bei Anwendung einer 0,025 %igen  
15 Wirkstoffbrühe eine bessere fungizide Wirkung (beispiels-  
weise 100 %ige Wirkung) als die bekannten Vergleichsmit-  
tel A und B (beispielsweise 60 %ige Wirkung).

Beispiele für Zubereitungen sind:

20

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung 1 mit  
10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält  
eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster  
Tropfen geeignet ist.

25

II. 20 Gew.-Teile der Verbindung 5 werden in einer Mi-  
schung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol,  
10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis  
10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanol-  
amin, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-  
30 sulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduk-  
tes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht.  
Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in  
Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

35

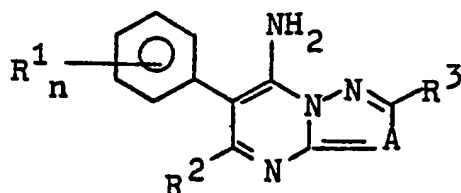
- III. 20 Gew.-Teile der Verbindung 10 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung 11 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- V. 80 Gew.-Teile der Verbindung 37 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Lignin-sulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung 41 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung 42 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung 44 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

IX. 20 Teile der Verbindung 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölig Dispersion.

Patentansprüche

1. 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

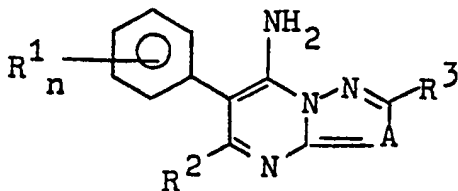
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

$A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

2. Fungizid enthaltend ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

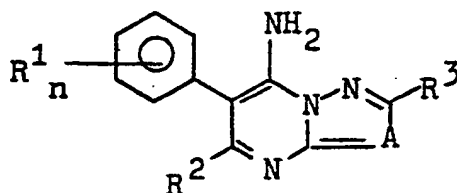
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

$A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

3. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil

durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

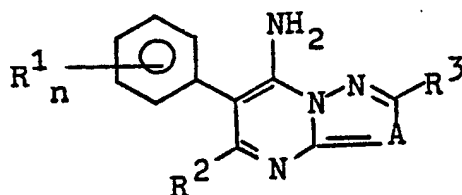
n 1 oder 2

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei

R<sup>4</sup> die Bedeutung von R<sup>2</sup> hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung eines Fungizids, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel



worin

R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

n 1 oder 2

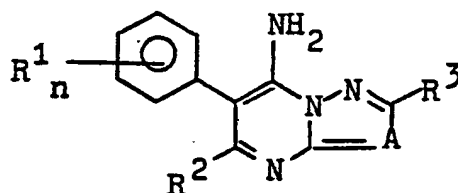
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei



$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit einem 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

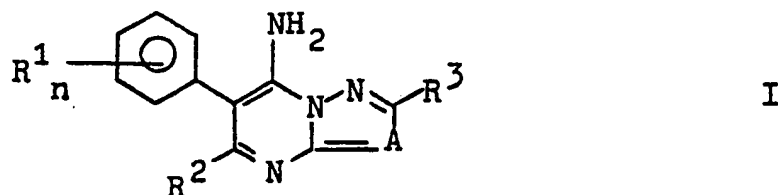
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

$A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

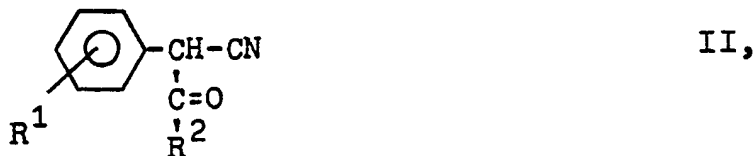
$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

6. Verfahren zur Herstellung eines 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidins der Formel



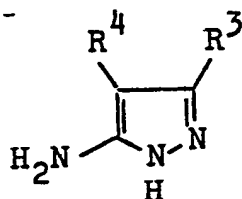
worin

- 10  $R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydro-
- 15 naphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,
- $n$  1 oder 2
- 20  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,
- $A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei
- $R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu
- 25 2 Doppelbindungen bedeutet,
- dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Benzylcyanid der Formel



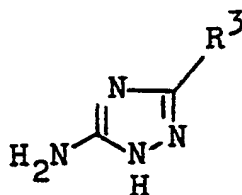
in der  $R^1$  und  $R^2$  die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem 5(3)-Aminopyrazol der Formel

35



III,

oder mit einem 5(3)-Amino-1,2,4-triazol der Formel



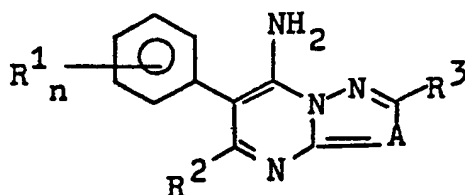
IV,

in welcher  $R^3$  und  $R^4$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

7. 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^4$  Wasserstoff bedeutet.
8. Fungizid, enthaltend ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin, definiert wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^4$  Wasserstoff bedeutet.

Patentansprüche (für Österreich)

1. Fungizid enthaltend ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

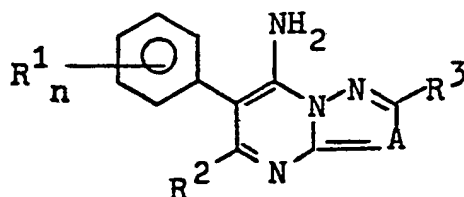
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

$A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

2. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

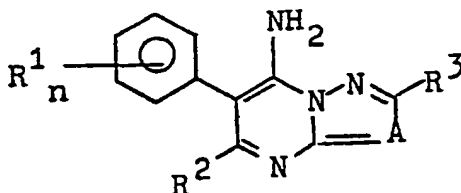
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

$A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung eines Fungizids, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

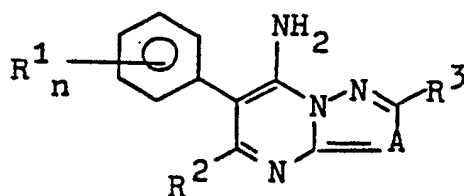
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit einem 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphtha-

lin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen oder Cyano substituiert sind,

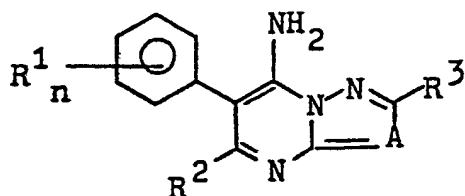
$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

5. Verfahren zur Herstellung eines 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidins der Formel



I

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen oder Cyano substituiert sind,

$n$  1 oder 2

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen,

0071792

Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Benzylcyanid der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem 5(3)-Aminopyrazol der Formel



oder mit einem 5(3)-Amino-1,2,4-triazol der Formel



in welcher  $R^3$  und  $R^4$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

6. Fungizid, enthaltend ein 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidin, definiert wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^4$  Wasserstoff bedeutet.



12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82106335.1

22 Anmeldetag: 15.07.82

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 487/04  
 A 01 N 43/90  
 //(C07D487/04, 239/00, 231/00),  
 (C07D487/04, 249/00, 239/00)

30 Priorität: 01.08.81 DE 3130633

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 16.02.83 Patentblatt 83/7

88 Veröffentlichungstag des später  
 veröffentlichten Recherchenberichts: 06.04.83

84 Benannte Vertragsstaaten:  
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
 Carl-Bosch-Strasse 38  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Eicken, Karl, Dr.  
 Waldstrasse 63  
 D-6706 Wachenheim(DE)

72 Erfinder: Scheib, Klaus, Dr.  
 Duerkheimer Strasse 7  
 D-6701 Schauernheim(DE)

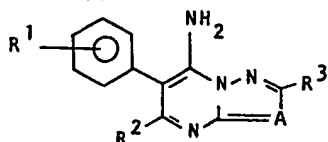
72 Erfinder: Theobald, Hans, Dr.  
 Parkstrasse 2  
 D-6703 Limburgerhof(DE)

72 Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.  
 Berliner Platz 7  
 D-6703 Limburgerhof(DE)

72 Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.  
 Sachsenstrasse 3  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

57 7-Amino-azolo[1,5-a] pyrimidine der Formel



Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet und diese enthaltende Fungizide.

worin

R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls substituiert sind,  
 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,  
 n 1 oder 2,  
 A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei  
 R<sup>4</sup> die Bedeutung von R<sup>2</sup> hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl und zusammen mit R<sup>3</sup> eine



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 63, Nr. 2, 19. Juli 1965, Spalte 1804f, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 65 2679 (SHIONOGI & CO., LTD.) * Zusammenfassung * -----	1	C 07 D 487/04 A 01 N 43/90 // (C 07 D 487/04 C 07 D 239/00 C 07 D 231/00 ) (C 07 D 487/04 C 07 D 249/00 C 07 D 239/00 )
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
			C 07 D 487/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-01-1983	Prüfer ALFARO I.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			